

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ВИДЫ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ*Алланазарова К. С**Эшмухамедов М.А**Уринов У. К*

Аннотация: В настоящее время во многих странах проводятся исследовательские работы по созданию новых видов моторных топлив, отвечающих требованиям экологичности и высокой эффективности. Производство моторных топлив из синтез-газа основывается либо на процессе Фишера—Тропша, либо на Мобил-процессе через промежуточное получение метанола [7, 12—14]. Из 1 м³ синтез-газа получают 120—180 г синтетического бензина. За рубежом производство синтетических моторных топлив из природного газа уже освоено в промышленном масштабе.

Ключевые слова: метанола, спиртов, синтезируется, Этанол, бензино, пропанол, изопропанол, изобутанол.

В настоящее время во многих странах проводятся исследовательские работы по созданию новых видов моторных топлив, отвечающих требованиям экологичности и высокой эффективности. В рамках этих работ предусмотрена выработка национальных концепций производства и использования альтернативных моторных топлив и создание соответствующих двигателей, отвечающих самым жестким мировым стандартам.

Синтетический бензин. Сырьем для производства синтетического ненефтяного бензина могут быть уголь, природный и попутный нефтяной газы, биомасса, сланцы и т.д. Наиболее перспективным источником для производства альтернативных моторных топлив является природный газ, а также получаемый из него синтез-газ (смесь CO и H₂ в различных соотношениях). Там, где природный газ легко извлекается, можно использовать его в сжатом и сжиженном состояниях в качестве моторного топлива для двигателей внутреннего сгорания [11]. Сжижение природного газа по сравнению со сжатием имеет то преимущество, что позволяет уменьшить объем системы его хранения почти в три раза. Сжиженные газы, хотя и близки по себестоимости к нефтяному бензину, однако уступают ему по энергоемкости и требуют затрат на перевод их в жидкое состояние. В настоящее время мировой автомобильный парк, работающий на газовых топливах, составляет 3—3,5 млн. единиц.

Производство моторных топлив из синтез-газа основывается либо на процессе Фишера—Тропша, либо на Мобил-процессе через промежуточное получение метанола [7, 12—14]. Из 1 м³ синтез-газа получают 120—180 г

синтетического бензина. За рубежом производство синтетических моторных топлив из природного газа уже освоено в промышленном масштабе. Так, в Новой Зеландии на установке фирмы «Мобил» из получаемого на этой установке метанола ежегодно синтезируется 570 тыс. т моторных топлив.

Использование альтернативных топлив, полученных из природного газа, обеспечивает снижение содержания токсичных компонентов в выхлопных газах автотранспорта.

Спиртовые топлива. Существенным недостатком этого вида топлива остается его высокая стоимость — в зависимости от технологии получения спиртовые топлива в 1,8–3,7 раза дороже нефтяных. Среди различных спиртов и их смесей наибольшее распространение в качестве моторного топлива получили метанол и этанол [14]. В настоящее время для производства метанола применяют синтез-газ, но для крупнотоннажных процессов более предпочтительным сырьем является природный газ. С энергетической точки зрения достоинство спиртов заключается главным образом в их высокой детонационной стойкости, что определяет преимущественное использование спиртов в двигателях внутреннего сгорания с принудительным (искровым) зажиганием. Их основными недостатками являются пониженная теплота сгорания, высокая теплота испарения и низкое давление насыщенных паров. Низкое давление насыщенных паров и высокая теплота испарения спиртов делают практически невозможным запуск карбюраторных двигателей уже при температуре ниже +10 °С. Для решения этой проблемы в спирты добавляют 4—6% изопентана или 6—8% диметилового эфира, что обеспечивает нормальный пуск двигателя при температуре окружающего воздуха до –25 °С.

Этанол в целом по эксплуатационным характеристикам лучше метанола. Стоимость этанола в среднем гораздо выше себестоимости бензина. Всплеск интереса к использованию этанола в качестве моторного топлива за рубежом обусловлен налоговыми льготами. Так, в США эти льготы компенсируют поставщикам убыток в случае, если они продают этанол по цене бензина.

В настоящее время метанол как моторное топливо используется в ограниченных количествах. Его в основном применяют для получения синтетических жидких топлив, в качестве высокооктановой добавки к топливу или как сырье для производства антидетонационной добавки — метил-трет-бутилового эфира [15]. Однако высокие антидетонационные свойства метанола в сочетании с возможностью его производства из не нефтяного сырья позволяют рассматривать этот продукт в качестве перспективного высокооктанового компонента автомобильных бензинов.

Одной из наиболее серьезных проблем, затрудняющих применение добавок метанола, является низкая стабильность бензино-метанольных смесей и

чувствительность их к присутствию воды. Различие плотностей бензина и метанола и высокая растворимость последнего в воде приводят к тому, что попадание даже небольших количеств воды в смесь вызывает ее немедленное расслоение, причем склонность к расслоению усиливается с понижением температуры, увеличением концентрации воды и уменьшением содержания ароматических соединений в бензине. Для стабилизации бензино-метанольных смесей используют присадки — пропанол, изопропанол, изобутанол и другие спирты.

При использовании спиртовых топлив содержание основных токсичных компонентов в отработавших газах автомобиля снижается. Благодаря низким температурам горения спиртов по сравнению с бензином выделяется значительно меньше оксидов азота. Вследствие повышения полноты сгорания спиртовых смесей за счет кислорода, входящего в состав спиртов, уменьшаются также выбросы СО и канцерогенных ароматических углеводородов. Наряду с положительной в целом экологической эффективностью использования спиртовых топлив отмечается повышение концентрации альдегидов в выхлопах. В среднем выбросы альдегидов при работе двигателя на спиртах примерно в 2—4 раза выше, чем при работе на бензине.

Оксигенаты как добавки к нефтяным топливом. В ряде стран в качестве добавки, расширяющей ресурсы высокооктановых бензинов, используют метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) [16]. Антидетонационная эффективность его по сравнению с алкилированным бензином в 3—4 раза выше, поэтому с помощью МТБЭ можно получить широкий ассортимент неэтилированных высокооктановых бензинов. Наибольшую антидетонационную эффективность эфир проявляет в составе бензинов прямой перегонки и каталитического риформинга обычного режима. Бензины с добавками МТБЭ характеризуются хорошими пусковыми качествами и более высокими октановыми числами по сравнению с товарными бензинами. Токсичность отработавших газов при этом несколько снижается в основном за счет уменьшения выбросов оксида углерода. Однако результаты последних исследований показали, что при использовании МТБЭ, возникают проблемы, связанные с коррозией деталей двигателя. Кроме того, в выхлопах отмечается появление диоксинов. В связи с этим усиливается тенденция сокращения применения МТБЭ и переход на новую экологически более безопасную кислородсодержащую добавку — диизопропиловый эфир.

Биодизельное топливо. В последние годы в США, Канаде и странах Евросоюза возрос коммерческий интерес к биодизельному топливу. Этот вид топлива можно использовать на морских судах, городских автобусах и грузовых автомобилях [17]. В настоящее время во Франции и Италии имеются мощности

по производству биодизельного топлива, а в Австрии на долю этого моторного топлива уже сейчас приходится 3% от общего рынка дизельного топлива.

В США по состоянию на конец 2002 года эксплуатировалось около 520 тыс. автомобилей, использующих альтернативное топливо. На рис. 1 приведены статистические данные, показывающие соотношение различных видов альтернативного топлива, используемого в качестве моторного на автомобильном транспорте. В эту статистику не вошли автомобили с двигателями внутреннего сгорания, которые могут работать как на бензине, так и на смеси E85 (смесь 85% этанола и 15% бензина). Таких автомобилей в США уже к 2000 году насчитывалось более 2,5 млн.

Электроэнергия как источник работы двигателя. К началу XXI века заметно обозначился интерес к электромобилям, работающим на электроэнергии от аккумуляторных батарей. Доступность электромобильного транспорта обеспечивается прежде всего развитием технологий хранения энергии, которые позволили увеличить срок работы батарей между подзарядками и сократить время самой подзарядки, увеличить срок жизни аккумуляторов и снизить их стоимость.

Пока источником энергии в электромобиле служат в основном свинцово-кислотные аккумуляторные батареи. Это наименее дорогой из всех типов батарей. Однако пробег электромобиля, работающего на подобных батареях без подзарядки, составляет не более 150 км, и менять аккумуляторы приходится минимум раз в три года. Существуют и более передовые технологии хранения энергии, позволяющие увеличить срок работы батарей. Но они пока слишком дороги. В целом, как и прежде, цена электромобилей значительно превышает цену бензинового аналога.

Водород как альтернативное моторное топливо. Дешевый водород сам по себе может служить отличным топливом для автомобилей, так же как и уже привычная бутан-пропановая смесь. Источником водорода может быть как вода и бензин, так и синтез-газ. Водород или метан можно использовать не только в двигателях внутреннего сгорания, но и в специальных топливных элементах, вырабатывающих непосредственно электричество. Топливные элементы представляются более перспективными источниками электроэнергии, чем традиционные аккумуляторы. По проекту Европейской комиссии, занимающейся разработкой программы внедрения альтернативных видов моторного топлива, к 2020 году на долю водорода будет приходиться не менее 5% общего потребления моторного топлива.

Автомобили на топливных элементах. Ввиду существенных недостатков электромобиля, работающего на электроэнергии от аккумуляторов, (небольшой пробег, высокая стоимость зарядки аккумуляторов) в настоящее время ведутся

исследования в области создания нового типа автомобиля, топливом для которого станет водород, получаемый конверсией метанола или другого углеводородного сырья [18]. В этом случае электроэнергию можно генерировать непосредственно на борту транспортного средства за счет процесса окисления водорода кислородом воздуха (обратного электролиза).

С экологической точки зрения водород как топливо в двигателях внутреннего сгорания имеет тот недостаток, что при его сгорании образуются оксид азота и озон, загрязняющие окружающую среду. При использовании же топливных элементов в выхлопе присутствует только вода.

Уже создано несколько типов автомобилей, работающих на топливных элементах. В 2000 г. на выставке в Брюсселе была представлена модель пятиместного автомобиля НЭКАР 5, сочетающего такие качества, как длительность действия двигателя внутреннего сгорания с низким расходом топлива, низкий уровень шума и безопасный для окружающей среды выхлоп. В этой модели используется топливный элемент, принцип действия которого основан на реакции окисления водорода на мембранном катализаторе с образованием воды и генерированием электрического тока [19—22]. К аноду топливного элемента подводится водород, а к катоду — кислород воздуха (рис. 2). Роль электролита между ними играет мембрана PEM, обеспечивающая переход протонов. Мембрана изготовлена из полимера, покрытого тонким слоем благородного металла. Подача газов осуществляется под давлением в 1,5— 2,7 атм. По оценкам фирмы «Крайслер», массовый выпуск автомобилей этого класса планируется через 10 лет. Фирмы «Форд» и «Мицубиси» создали комбинированные модели, сочетающие традиционный двигатель с двигателем нового поколения, работающим на топливных элементах. Для получения водорода используется бензин (в том числе низкого качества). Но, несмотря на все эти успехи, имеется одна серьезная проблема, а именно, весь водород, который сейчас добывается в мире, не сможет покрыть потребность в автомобильном топливе. Кроме того, еще не до конца решена проблема хранения водорода, который сжижается при -253°C . Поэтому сейчас внимание обращено на жидкое топливо, из которого можно получать водород. Лучше всего для этого подходит метанол, который непосредственно на борту автомобиля переводится в газ, обогащенный водородом (рис. 3). Метанол из бака подается на смешение с водой, а затем на испарение. Полученная смесь разлагается в преобразователе на Cu-Zn-катализаторе при $250\text{—}300^{\circ}\text{C}$ до H_2 и CO_2 , при этом в качестве побочного продукта образуется и CO [23—26]. Нейтрализация оксида углерода, который является не только токсичным соединением, но и ядом для топливного элемента, осуществляется в блоке газовой очистки путем селективного его окисления. Поскольку в газовой смеси при высокой концентрации водорода концентрация

СО весьма мала (до 0,5%об.), используемые для очистки водорода в этом процессе катализаторы должны обладать очень высокой селективностью. Разработка высокоэффективных катализаторов очистки водорода от СО является важнейшей технологической задачей в создании экологически чистого автомобиля, работающего на топливных элементах.

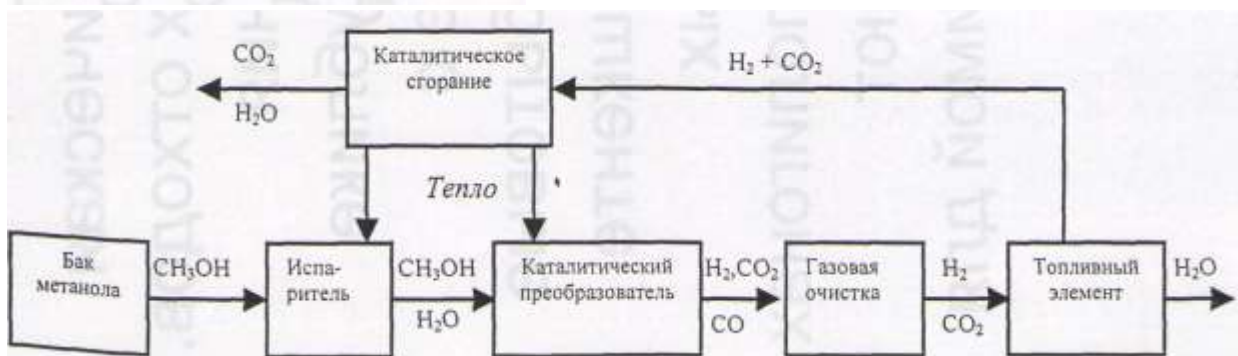
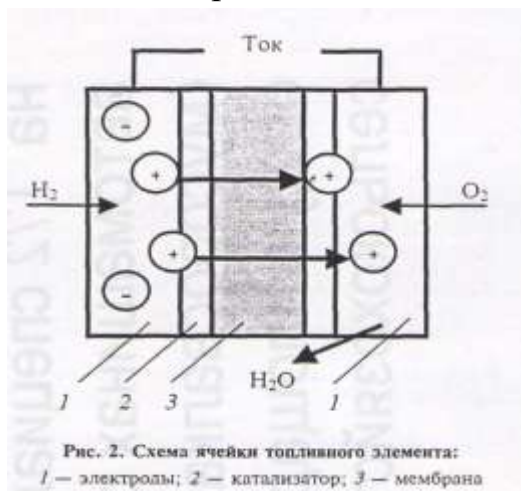


Рис. 3. Принцип действия двигателя на топливных элементах

Нанесенные Au- и Pt-содержащие каталитические системы с малым количеством благородного металла рассматриваются как наиболее перспективные для реакции селективного окисления СО [27—33]. В настоящее время все больше внимания уделяется катализаторам, содержащим в своем составе золото. Такие системы проявляют активность во многих реакциях: селективного окисления углеводородов, восстановления оксидов азота, в синтезе метанола из СО и CO_2 [34—36]. Результаты проведенных нами исследований реакции селективного окисления СО кислородом в присутствии H_2 и воды на нанесенных. Au- и Pt-содержащих каталитических системах показали, что в интервале температур 100—150 °С и при давлении до 5 атм достигается 80—100%-ная конверсия СО. Эти катализаторы могут обеспечить степень очистки водорода от монооксида углерода до остаточного содержания СО порядка 15 ppm, что отвечает требованиям к чистоте водорода для топливных элементов автомобилей будущего [37]. Таким образом, решение задачи получения чистого водорода можно рассматривать как один из шагов в реализации одной из

сложных стадий технологической цепочки экологически совершенного автомобиля нового поколения.

В настоящее время стоимость зарубежного экспериментального легкового автомобиля с топливными элементами составляет порядка 100—200 тыс. долл. Если в ближайшем будущем удастся приблизить стоимость автомобилей на топливных элементах к бензиновым, то это станет реальным решением важнейшей современной проблемы, а именно, проблемы альтернативы традиционным нефтяным топливам в странах, импортирующих нефть.

ЛИТЕРАТУРА

1. Терентьев Т.А., Тюков В.М., Смоль Ф.В. Моторные топлива из альтернативных сырьевых ресурсов. М.: Химия. 1989, 272 с.
2. Туреев А.А., Жоров Ю.М., Смидович Е.В. Производство высокооктановых бензинов. М.: Химия. 1981, 219 с.
3. Нефть, газ и нефтехимия за рубежом, 1985, № 12, с. 88.
4. Фролов Ю.Н. Защита окружающей среды в автотранспортном комплексе. М.: МАДИ, 1997.
5. Куров Б. Наука и жизнь, 1997.
6. Maxwell J.E, Naber J.E, de Jong K.P. Appl.Cat., 1994, v. 113, p. 153.
7. Шелдон Р.А. Химические продукты на основе синтез-газа. М.: Химия. 1987, 247 с.
8. Паренаго О.П., Давыдова С.Л. Нефтехимия, 1999, т. 39, № 1.
9. Бухаркин А.К., Лихтерова Н.М., Капкин В.Д. Основы химии и технологии производства и применения транспортных энергоносителей. М.: МИТХТ, 1997.
10. Навагихина М.Д., Каган Д.Н., Штильрайн Э.Э. Современные моторные топлива, улучшение их экологичности и служебных характеристик путем разработки и применения новых катализаторов для стадий гидрооблагораживания. Препринт ОИВТ РАН № 8-472. М., 2003, 137с.
11. М.Гейнуллин Ф.Г. Природный газ как моторное топливо на транспорте. М.: Недра, 1986, 198 с.
12. Навалихина М.Д., Лебедева Т.П., Тихоцкий А.С. Анализ современных тенденций создания технологий получения углеводородных моторных топлив из синтез-газа. Препринт ИВТАН № 8-279. М., 1989, 60 с.
13. ХЪ.Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. М.: Наука, МАИК, Наука-Интерпериодика. 2002. 699 с.